

03560.003482



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
: Examiner: Unassigned  
ICHIRO KATAOKA, ET AL. )  
: Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: 10/801,704 )  
: Filed: March 17, 2004 )  
: For: METHOD FOR )  
MANUFACTURING SOLAR )  
CELL MODULE HAVING A )  
SEALING RESIN LAYER )  
FORMED ON A METAL )  
OXIDE LAYER : June 1, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

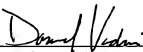
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2003-079464, filed March 24, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Damond E. Vadnais  
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200  
DEV/vc

DC\_MAIN 167273v1

03540.003482  
Application No. 10/801,704  
Filed: March 17, 2004  
Applicant: Ichiro Kataoka, et al

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 4 6 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 7 9 4 6 4 ]

出 願 人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   4 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 225932

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 太陽電池モジュールの製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 片岡 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 塩塚 秀則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 高林 明治

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池モジュールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物層上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法において、

前記金属酸化物層の表面に化学吸着水を存在させ、該金属酸化物層にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して該金属酸化物層表面の水の接触角を  $60^\circ$  以下とした後、その上に封止樹脂層を配する封止工程を有することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池モジュールの製造方法に係り、特に、光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた透明導電層上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

太陽電池（光起電力素子）には、結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、銅インジウムセレン化物太陽電池、化合物半導体太陽電池など様々な形態がある。この中で、薄膜結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池は比較的低コストで大面積化が可能なため、活発に研究開発が進められている。

【0003】

さらに、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に導電性を有する透明な金属酸化物薄膜である透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性、フレキシブル性に富んでいるので、将来のモジュール形態として有望視されている。ただ、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合とは異なり、光入射側表面を透明な封止材で覆い光起電力素子を保護する必要がある。そのため、光起電力素子

と接する表面封止材として従来から種々の熱可塑性・熱硬化性透明有機高分子樹脂、フッ素樹脂、あるいは無機質の膜を形成できるハードコート材等が提案されてきた。その理由としては、第1に熱可塑性・熱硬化性樹脂の場合は安価であり、低コストで光起電力素子を保護するに十分な厚みを有する封止材となり得ること、第2にフッ素樹脂の場合は耐候性に優れているため長期間の屋外暴露に対しても劣化が極めて少なく、光起電力素子の性能低下を最小限にできること、第3にハードコート材の場合は無機質の膜になるが故に耐候性・防湿性に優れる極めて硬い被覆を実現できることなどが挙げられる。

#### 【0004】

また、光起電力素子上には、導電性の微粉末をバインダーポリマー中に分散させた導電性ペーストにより集電電極が形成され、電流を効率よく集めるようになっている。

#### 【0005】

一般的な太陽電池モジュールは、複数の光起電力素子により光起電力素子群を構成しており、各光起電力素子上に集電電極を有し、熱可塑性透明有機樹脂により光起電力素子群を封止するとともに、フッ化物重合体薄膜層と絶縁体層とを接合している。この例では、光受光面の有機樹脂と同じものを裏面にも用いている。より具体的には、フッ化物重合体薄膜層はE T F E（エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体）フィルム、P V F（ポリフッ化ビニル）フィルム等のフッ素樹脂フィルムであり、熱可塑性透明有機樹脂はE V A（エチレンー酢酸ビニル共重合体）、ブチラル樹脂等であり、集電電極は従来公知の樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストであり、絶縁体層にはナイロンフィルム、アルミラミネートテドラーフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムが用いられる。この例において、熱可塑性透明有機樹脂は光起電力素子とフッ素樹脂フィルム及び絶縁体層との接着剤としての役割、並びに外部からの引っかきや衝撃等から太陽電池を保護する充填材の役割を果たしている。

#### 【0006】

しかしながら、従来の上記表面被覆材の構成においては、無機物層である光起電力素子と有機物層である透明有機高分子樹脂との間に無機物／有機物界面が存

在し、お互いの物性、即ち熱膨張係数、ガラス転移温度、親水・疎水性、吸水性等の違いにより、その層間接着力は十分なものとは言い難かった。

#### 【0007】

そのため、光起電力素子に被覆を施して屋外で太陽電池モジュールとして長期間使用する場合には、光起電力素子と透明有機高分子樹脂との間の不十分な接着力と過酷な温湿度変化による熱ストレスにより光起電力素子と透明有機高分子樹脂との間の剥離が発生し、太陽電池としての品質を保証する上で重大な問題であった。

#### 【0008】

また、無機質の塗膜を形成できるハードコート材を用いた被覆を施したとしても、完全に無機物の塗膜が形成できるわけではなく、光起電力素子との接着性は不十分であった。したがって、硬度の大きいハードコートによる被覆では、ハードコート材と光起電力素子との熱膨張係数の僅かな違いでも、高温環境下で容易にクラックや剥離を生ずることがあった。

#### 【0009】

上述の問題を解決するために、従来から光起電力素子と直接接する表面封止材中に種々のシランカップリング剤や有機チタネート化合物等のカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法が行われてきたが、この方法では、①カップリング剤の添加量が1重量%以上と多くなってしまう、表面封止材樹脂の物性が変化して、場合によっては表面封止材樹脂の耐久性を落とす原因となる、②塗料で被覆する場合には、予め添加されているレベリング剤と競争してしまい、界面にシランカップリング剤が十分に供給されない、③熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂に添加しておく、熱成形・熱硬化の際の加熱によりカップリング剤が分解してしまう、④添加して長時間放置しておく、徐々に封止材樹脂とカップリング剤の反応が進み樹脂のゲル化が進行するので、添加後なるべく早く被覆を形成しなければならない、などの問題があった。

#### 【0010】

また、特許文献1には、光起電力素子の表面にシランカップリング剤の単分子層を形成して封止材との接着力を高めることが開示されているが、空気中の水分



によって光起電力素子とシランカップリング剤との間の結合が徐々に加水分解を受けるので、長期間の屋外暴露ではその効果は限定的であった。

#### 【0011】

一方、半導体光活性層において生じた電流を効率よく集電するために、有機高分子樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストを用いて櫛形の集電電極を光起電力素子上に形成することがしばしば行われる。ところが、従来のこのような集電電極の形成法では、バインダーポリマーと光起電力素子との間の接着力不足と、バインダーポリマーと光起電力素子との熱膨張係数の違いなどを原因とする集電電極の光起電力素子からの剥離が生じ易かった。またこれは、集電電極と光起電力素子との間の接触抵抗の増加を招き、光起電力素子の性能低下の一因になっていた。太陽電池として屋外で長期間使用するような場合にはこの問題は特に深刻で、温度変化による接触抵抗の増大が起こり易く、変換効率に代表される太陽電池の性能を長期間にわたって保証することを困難にしていた。

#### 【0012】

そこで、導電性ペーストと光起電力素子との間の接着性を向上させ、集電電極と光起電力素子との間の接触抵抗の増大を抑制するために、表面封止材と同様に導電性ペーストにカップリング剤を添加することが行われてきた。例えば特許文献2には、透光性基板上に形成された非晶質シリコン太陽電池の透過光面側のシリコン膜と導電性ペーストよりなる厚膜電極の境界面に、シランカップリング剤を介在させることによりオーミック抵抗の保存安定性を向上させることが提案されている。

#### 【0013】

しかしながらカップリング剤の使用は、上述した表面封止材の場合と同様に、いくつかの問題を有していた。

#### 【0014】

##### 【特許文献1】

特開平7-38126号公報

##### 【特許文献2】

特開平2-170473号公報

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑みて創案されたものであり、その第1の目的は、光起電力素子の受光側表面に設けられる透明導電層とそれに直接接する封止材との接着性を向上させ、太陽電池として屋外の過酷な環境下で長期間使用しても封止材と透明導電層との剥離を最小限に抑えることが可能な太陽電池モジュールの製造方法を提供することにある。

## 【0016】

第2の目的は、透明導電層上に集電電極が形成された構造を有する光起電力素子を用い、集電電極と透明導電層との接着力を向上させ、温度変化を主因とする集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増加を抑えて、長期間の屋外使用でも安定した性能を発揮できる太陽電池モジュールの製造方法を提供することにある。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく、本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法は、光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物層上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法において、

前記金属酸化物層の表面に化学吸着水を存在させ、該金属酸化物層にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して該金属酸化物層表面の水の接触角を $60^{\circ}$ 以下とした後、その上に封止樹脂層を配する封止工程を有することを特徴とする。

## 【0018】

前記の太陽電池モジュールの製造方法において、前記封止工程の前に、前記金属酸化物層の表面を水洗する工程を有することが好ましい。

## 【0019】

また、前記封止工程において封止樹脂層を配する際に、減圧雰囲気下で一定時間加熱した後に封止樹脂層を形成することが好ましい。

## 【0020】

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明は本実施形態に限るものではない。

**【0021】**

図1は、本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法の一実施形態において、光起電力素子を示す概略平面図及び概略断面図である。図1に示す光起電力素子において、15は導電性基板、16は裏面反射層、17は半導体光活性層、18は透明導電層、11は集電電極、12はバスバー電極、13は絶縁体である。

**【0022】**

本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法は、光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物からなる透明導電層を有し、該透明導電層上に封止樹脂層を配する方法であり、前記透明導電層の表面に化学吸着水を存在させ、透明導電層にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して透明導電層表面の水の接触角を $60^{\circ}$ 以下とした後、その上に封止樹脂層を配する工程を有するものである。透明導電層表面の水の接触角を $60^{\circ}$ 以下とすることにより、シランカップリング剤を用いなくとも、封止樹脂との十分な接着力向上効果が得られる。

**【0023】**

図4は、透明導電層の水の接触角と、後で述べる $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ の環境下に1000時間保持する高温高湿試験後の接着力保持率（試験前を100%とした試験後の値）との関係を示す説明図である。ここで用いた光起電力素子は、受光面側の最表面に透明導電層として $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ （ITO）を有し、メタルハライドランプで $\text{SnO}_2$ のバンドギャップよりもエネルギーの大きい波長である $350\text{nm}$ 以下の紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で時間を変えて照射することにより、透明導電層表面の水の接触角が異なるようにしている。また、封止樹脂としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いて、これを熱プレスにて透明導電層上に加熱圧着している。図4を見ると、接触角が $60^{\circ}$ 以下で接着力が良好に保持されているのが分かる。一方、接触角が $60^{\circ}$ よりも大きくなると接着力を保持できなくなり、接着力の低下が認められるようになる。

## 【0024】

電磁波を照射する方法には、従来公知な方法を種々選択して用いることができるが、放電管ランプによるのが簡便で好ましい。透明導電層を構成する金属酸化物のバンドギャップは通常、約 3 eV 以上であるので、照射する電磁波の波長は 400 nm 以下である。このような波長の電磁波を効率よく発生する放電管ランプとしては、キセノンランプ、メタルハライドランプ、水銀ランプなどがある。電磁波の照射強度は特に限定されないが、照射面で  $10 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$  程度が短時間で効率よく接触角を  $60^\circ$  以下にできるので好適である。

## 【0025】

封止工程の前に、透明導電層を水洗する工程を行うことで更なる接着性の向上を図ることができる。すなわち、透明導電層表面の化学吸着水の密度を高めて、その後の電磁波照射による透明導電層表面の OH 基生成密度を高めることができるので、OH 基と反応性を有する封止樹脂、あるいは OH 基と親和性を有する封止樹脂との接着力が向上すると考えられる。

## 【0026】

また、封止樹脂層を配する際に、減圧雰囲気下で一定時間加熱した後に封止樹脂層を形成することによっても接着力の向上を図ることができる。これは、減圧雰囲気下で加熱することによって、透明導電層表面の物理吸着水の脱離が促進され、OH 基の表面密度が向上するためだと考えられる。

## 【0027】

次に、本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法で好適に用いられる光起電力素子の構成について説明する。

## 【0028】

(導電性基板)

導電性基板 15 は光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たしている。しかしながら、半導体光活性層自身が機械的強度および電気伝導性に優れる場合には、導電性基体はなくても良い。導電性基板 15 に用いる材料としては、例えば、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ銅板、導電層が形成して

ある樹脂フィルムやセラミックスなどが挙げられる。

### 【0029】

#### (裏面反射層)

上記導電性基板には裏面反射層 16 として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni が用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>などが用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などがある。

### 【0030】

#### (半導体光活性層)

半導体光活性層 17 は光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn 接合型多結晶シリコン、pin 接合型アモルファスシリコン、あるいは CuInS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, GaAs, CdS/Cu<sub>2</sub>S, CdS/CdT<sub>e</sub>, CdS/InP, CdTe/Cu<sub>2</sub>Te をはじめとする化合物半導体などが挙げられる。上記半導体光活性層の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化か非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマ CVD、化合物半導体の場合はイオンブレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法などがある。

### 【0031】

#### (透明導電層)

透明導電層 18 は、光起電力素子の受光面側電極の役目を果たしている。透明導電層 18 に用いる材料としては、例えば、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO), ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, 高濃度不純物ドーブした結晶性半導体層などが挙げられる。この中でも特に、SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO), ZnO, TiO<sub>2</sub> は電磁波照射による接着力向上が大きく好ましい。透明導電層 18 の形成方法としては抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD 法、不純物拡散法などがある。

### 【0032】

### (集電電極)

透明導電層 18 の上には、電流を効率よく集電するために櫛形の集電電極 11 を設ける。集電電極 11 の具体的な材料としては、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, Sn、あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペーストなどが挙げられる。集電電極 11 の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD 法や、全面に金属膜を蒸着した後で unnecessary 部分をエッチングで取り除きパターニングする方法、光 CVD により直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法、導電性ペーストをコーティングした金属ワイヤを熱圧着する方法などがある。導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる。

### 【0033】

#### (バスバー電極)

集電電極 11 には、該集電電極 11 からの電流を集め、出力を取り出すために、バスバー電極 12 が導電性接着剤や半田によって電気的に接続される。

### 【0034】

上記の手法で作成した光起電力素子は、所望の電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

### 【0035】

次に図 2 を用いて、光起電力素子に被覆を施し、太陽電池モジュールとする方法を説明する。

### 【0036】

図 2 で示す太陽電池モジュールにおいて、20 は表面部材、21 は透明有機高分子樹脂層、23 は光起電力素子群、22 は裏面部材である。

### 【0037】

光起電力素子の裏面側には接着剤を兼ねる透明有機高分子樹脂を介して裏面部材を貼り付けてある。受光面側すなわち透明導電層上には透明な表面部材が透明有機高分子樹脂によって接着されている。

#### 【0038】

##### (表面部材)

表面部材 20 には、優れた耐候性と透明性、さらには強靱性を兼ね備えたものが要求される。例えば、ガラス、ETFE (エチレン-四フッ化エチレン共重合体)、PCTFE (三フッ化塩化エチレン樹脂)、PFA (四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP (四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体)、PVDF (フッ化ビニリデン樹脂)、PVF (フッ化ビニル樹脂) をはじめとする種々のフッ化物重合体フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムなどがこのような用途に適した材料として挙げられる。

#### 【0039】

##### (透明有機高分子樹脂層)

透明有機高分子樹脂層 21 は、表面部材 20 及び裏面部材 22 を光起電力素子群 23 に接着するとともに、外部からの衝撃や引っかきから光起電力素子群 23 を保護する封止材としての役目をはたしている。透明有機高分子樹脂層 21 の材料としては、例えば EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体)、EMA (エチレン-アクリル酸メチル共重合体)、EEA (エチレン-アクリル酸エチル共重合体)、EMMA (エチレン-メタクリル酸メチル共重合体)、EAA (エチレン-アクリル酸共重合体)、EMAA (エチレン-メタクリル酸共重合体)、PVB (ポリビニルブチラル)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂などの透明な樹脂を主成分とする接着剤が用いられる。これらの樹脂には耐熱性を高めるための架橋剤や熱酸化防止剤、光劣化を抑えるために紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することが望ましい。特に、紫外線吸収剤を添加することによって、封止樹脂層形成後に紫外線が透明導電層に到達してその表面状態が変化するのを抑制できるので、安定的に接着力の向上を図ることができる。

## 【0040】

(裏面部材)

裏面部材 22 としては、例えば、種々の絶縁性樹脂、セラミックス、ガラス、絶縁被覆した金属基板、アルミラミネートフィルム、ガラス繊維強化プラスチック (FRP) などが用いられる。

## 【0041】

太陽電池モジュールの作製方法は、ラミネーションが一般的である。すなわち、透明な有機高分子樹脂をシート状に成型したものを接着シートとして用い、裏面部材/接着シート/光起電力素子/接着シート/表面部材の順に重ねたものに圧力を加えながら所定時間加熱し、ラミネートモジュールを得る。その他、液状の封止樹脂による光起電力素子のコーティングによっても、太陽電池モジュールを作製することが可能である。

## 【0042】

すなわち、本発明によれば、光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物層上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法において、前記金属酸化物層の表面に化学吸着水を存在させ、該金属酸化物層にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して該金属酸化物層表面の水の接触角を  $60^{\circ}$  以下とした後、その上に封止樹脂層を配する封止工程を有することにより、金属酸化物層と封止樹脂層との接着力が向上する。これにより屋外に長期間の過酷な環境下における使用でも、封止材の剥がれにくい信頼性に優れた太陽電池モジュールを提供することができる。

## 【0043】

さらに、集電電極が設けられた光起電力素子においては、金属酸化物層表面の水の接触角を  $60^{\circ}$  以下とした金属酸化物層上に有機高分子樹脂をバインダーポリマーとする導電性ペーストを用いて集電電極を形成すれば、集電電極と金属酸化物層との間の接着力が向上し、太陽電池モジュールとして温度変化の激しい屋外で使用しても、集電電極と金属酸化物層との間における接触抵抗の増大及び集電電極の剥離を抑えることができ、長期間にわたって安定した性能を発揮できる太陽電池モジュールを提供することができる。



## 【0044】

そして、封止工程の前に、前記金属酸化物層表面を水洗する工程を有することにより、あるいは前記封止樹脂層を設ける際に、減圧雰囲気下で一定時間加熱した後に封止樹脂層を形成することにより、金属酸化物層と封止樹脂層との接着性をさらに向上させることができるものである。

## 【0045】

なお、以上説明した実施形態は本発明の応用形態の一例を示したにすぎず、必要に応じて構成、材料などを種々変更できることは言うまでもない。

## 【0046】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面にに基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限るものではない。

## 【0047】

## 〔実施例1〕

まず、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池 (光起電力素子) を作製した。図1を用いて、その作製手順を説明する。

## 【0048】

導電性基板15としての洗浄したステンレス銅製基板上に、スパッタ法で裏面反射層16としてAl層(膜厚500nm)とZnO層(膜厚500nm)を順次形成する。次いで、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからn型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからi型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからp型微結晶μc-Si層を形成し、n層膜厚15nm/i層膜厚400nm/p層膜厚10nm/n層膜厚10nm/i層膜厚80nm/p層膜厚10nmの層構成を有するタンデム型a-Siの半導体活性層17を形成する。次に、透明導電層18として、O<sub>2</sub>雰囲気下でIn, Snをリアクティブスパッタ法で蒸着することにより、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(ITO)薄膜(膜厚70nm)を形成する。

## 【0049】

そして、塩化鉄(III)6水和物を加熱して融解したものにアクリル樹脂の微

粒子体とグリセリンを加え、混練してペースト状にしたものを調製し、透明導電層 18 の周縁部に 1 mm の幅でスクリーン印刷機によって印刷する。これを 150℃ で 10 分間加熱後、純水にて洗浄、乾燥を行い、透明導電層 18 の周縁部をパターンニングして、透明導電層除去部 14 を形成する。

#### 【0050】

次に、メタルハライドランプを用いて透明導電層 18 に紫外線を照射する。この時の透明導電層 18 上の照射強度は 350 nm 以下の紫外線で 100 mW/cm<sup>2</sup> であり、照射時間は 10 分である。これによって透明導電層表面の水の接触角は 110° から 43° に低下する。

#### 【0051】

この後、直径 0.1 mm の銅の細線にカーボンペーストをコーティングしたものを透明導電層 18 上に熱圧着して集電電極 11 を形成する。

#### 【0052】

次に、素子周縁部において、集電電極末端に重なるようにして、厚さ 0.1 mm、幅 5 mm の銀メッキ銅箔（バスバー電極）12 を置き、カーボンペーストを接着剤として集電電極とバスバー電極 12 とを圧着する。なお、バスバー電極 12 と素子との間にはバスバー電極 12 を固定するため、及びバスバー電極 12 と素子表面とを電気的に絶縁するために、絶縁体 13 としてポリエステル製両面テープを配している。また、バスバー電極の片端は素子の外へ延在する構造となっている。

#### 【0053】

直並列接続して所望の出力を取り出せるようにした光起電力素子群 23 を、透明導電層表面の水の接触角が 60° を超えないうちに図 3 に示す構成でラミネートする。なお、接触角低下は、電磁波照射後、通常一週間程度持続するが、ラミネート前に再度電磁波を照射しても構わない。裏面部材 22 としてはアルミラミネートテドラフィルムを、透明有機高分子樹脂としては架橋剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を予め添加して成型したシート状 EVA 24 を、表面部材 20 としては樹脂との接着面をコロナ放電処理した ETFE フィルムを用いた。

#### 【0054】

光起電力素子群 23 を  $6.7 \times 10^2 \text{ Pa}$  (5 Torr) の減圧下、 $120^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱した後、上から順に E T F E フィルム / E V A シート / 光起電力素子群 / E V A シート / アルミラミネートテドラフィルムと重ねて太陽電池モジュール積層体 25 とし、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱圧着することによって太陽電池モジュールを作製する。

#### 【0055】

##### 〔実施例 2〕

実施例 1 では透明導電層として I T O 薄膜を形成したが、実施例 2 では Z n O 薄膜 (膜厚  $100 \text{ nm}$ ) をスパッタ法で形成する。また、メタルハライドランプに変えて、超高压水銀ランプを用いて紫外線照射を行う。このときの透明導電層上の照射強度は、 $400 \text{ nm}$  以下の紫外線で  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であり、照射時間は 20 分である。これによって透明導電層表面に水の接触角は  $80^\circ$  から  $5^\circ$  に低下する。それ以外は実施例 1 と全く同様にして、太陽電池モジュールを作製する。

#### 【0056】

##### 〔実施例 3〕

実施例 1 では E V A シートを用いたが、実施例 3 では E E A (エチレン-アクリル酸エチル共重合体) シートを用いて光起電力素子群をラミネートする。それ以外は実施例 1 と同様にして、太陽電池モジュールを作製する。

#### 【0057】

##### 〔実施例 4〕

実施例 4 では、E V A シート中に重量比で 1 % のシランカップリング剤を添加する。それ以外は実施例 1 と同様にして、太陽電池モジュールを作製する。

#### 【0058】

##### 〔比較例 1〕

比較例 1 では、紫外線照射を行わない以外は、実施例 1 と同様にして太陽電池モジュールを作製する。

#### 【0059】

##### 〔比較例 2〕

比較例 2 では、紫外線照射を行わない以外は、実施例 2 と同様にして太陽電池モジュールを作製する。

【0060】

〔比較例 3〕

比較例 3 では、紫外線照射を行わない以外は、実施例 3 と同様にして太陽電池モジュールを作製する。

【0061】

〔比較例 4〕

比較例 4 では、紫外線照射を行わない以外は、実施例 4 と同様にして太陽電池モジュールを作製する。

【0062】

〔比較例 5〕

比較例 5 では、実施例 1 の紫外線の照射時間を短くして、透明導電層表面の水の接触角を  $70^{\circ}$  とする。それ以外は実施例 1 と同様にして、太陽電池モジュールを作製する。

【0063】

上記実施例 1～実施例 4、比較例 1～比較例 5 の製造方法により作製した太陽電池について、以下の項目について評価を行う。

【0064】

(1) 高温高湿試験

作製した太陽電池モジュールを温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $85\% \text{RH}$  の環境下に 1000 時間置いた後、透明導電層と封止樹脂との接着力を  $180^{\circ}$  剥離試験 (JIS K6854) によって測定する。なお、このときの剥離速度は  $50 \text{ mm/min}$  である。接着力の測定は試験前にも行い、試験前を 100% とする試験後の 10 サンプル平均の接着力保持率を算出する。さらに、透明導電層と集電電極との接着力を集電電極の一本を透明導電層に対して垂直方向に剥がすことによって測定して、試験後の 10 サンプル平均の接着力保持率を算出する。さらに、試験後の外観上の変化を観察する。その観察結果は、変化のないものを○として表 1 に示し、変化のあったものはその状況を表 1 に簡単にコメントする。

## 【0065】

## (2) 耐候性試験

作製した太陽電池モジュールにキセノンランプによって300～400nmの照射強度が180mW/cm<sup>2</sup>である擬似太陽光を照射する。同時に、雰囲気温度をブラックパネル温度が83℃になるように調節し、湿度は70%RHとなるようにする。また、2時間のうち18分は水をモジュール表面にスプレーする。これを5000時間継続し、試験後のモジュールの外観を観察する。その観察結果は、変化のないものを○として表1に示し、変化のあったものはその状況を表1に簡単にコメントする。また、透明導電層と封止樹脂との接着力を上記剥離試験にて測定して、10サンプル平均の接着力保持率を算出する。

## 【0066】

表1は、実施例1～実施例4及び比較例1～比較例5の太陽電池モジュールについて、上記の評価を行った結果を示している。

## 【0067】

【表 1】

	高温高湿試験			耐候性試験	
	透明導電層/封止樹脂 接着力保持率	透明導電層/集電極 接着力保持率	外観上の変化	透明導電層/封止樹脂 接着力保持率	外観上の変化
実施例 1	85%	83%	○	35%	○
実施例 2	78%	74%	○	20%	○
実施例 3	81%	86%	○	22%	○
実施例 4	73%	75%	○	38%	○
比較例 1	10%	45%	○	6%	透明導電層と封止樹脂の界面 で局所的に微少な剥離
比較例 2	7%	30%	透明導電層と封止樹脂の界面 で局所的に微少な剥離	5%	透明導電層と封止樹脂の界面 で局所的に微少な剥離
比較例 3	5%	52%	透明導電層と封止樹脂の界面 で局所的に微少な剥離	2%	透明導電層と封止樹脂の界面 で全面に微少な剥離
比較例 4	14%	41%	○	2%	透明導電層と封止樹脂の界面 で全面に微少な剥離
比較例 5	40%	54%	○	7%	透明導電層と封止樹脂の界面 で局所的に微少な剥離

【0068】

表 1 から明らかなように、本発明によって製造した太陽電池モジュールは封止直後の封止樹脂の透明導電層への接着力が優れているのは勿論のこと、高温高湿試験後、及び耐候性試験後においても封止樹脂の剥がれは全く認められず、紫外

線照射を施していないものに比べて、透明導電層と封止樹脂との接着力の低下を大幅に抑制することができる。また、封止樹脂との接着力低下を抑制すると同時に、集電電極と透明導電層との接着力低下も抑制する。その結果、表 1 に示すように、高温高湿試験では、集電電極と透明導電層との間の接着力保持率が高い優れた太陽電池モジュールを得ることができる。

#### 【0069】

一方、紫外線照射を行わなかった比較例 1～4 では、透明導電層と封止樹脂との接着力低下が大きく、場合によっては微小な剥離となって現れるものがある。一度剥離すると結露などによって剥離部分に水が溜まり、素子を腐食させるなど太陽電池モジュールの信頼性を著しく損なう場合があるので、避けなければならない。さらに比較例 5 では、紫外線照射を施したとしても、透明導電層表面の水の接触角が  $60^{\circ}$  以上であると十分な効果を得られないことも分かる。

#### 【0070】

なお、本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法はこれらの実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができるものである。

#### 【0071】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法によれば、光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物層上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法において、前記金属酸化物層の表面に化学吸着水を存在させ、該金属酸化物層にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して該金属酸化物層表面の水の接触角を  $60^{\circ}$  以下とした後、その上に封止樹脂層を配する封止工程を有することにより、光起電力素子の表面に設けられる透明導電層とそれに直接接する封止材との接着力を向上させ、太陽電池として屋外の過酷な環境下で長期間使用しても封止材と透明導電層との剥離を最小限に抑えることが可能な太陽電池モジュールの製造方法を提供することができる。

#### 【0072】

さらに、集電電極と透明導電層との接着力を向上させることができ、温度変化を主因とする集電電極と透明導電層との間の接触抵抗の増加を抑え、長期間の屋外使用でも安定した性能を発揮できる太陽電池モジュールを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る太陽電池モジュールの製造方法の一実施形態に用いられる光起電力素子を示す概略平面図及び概略断面図である。

【図 2】

太陽電池モジュールの一例を示す概略断面図である。

【図 3】

実施例 1 において、太陽電池モジュール積層体を示す概略断面図である。

【図 4】

透明導電層表面の水の接触角と高温高湿試験後の接着力保持率との関係を示す説明図である。

【符号の説明】

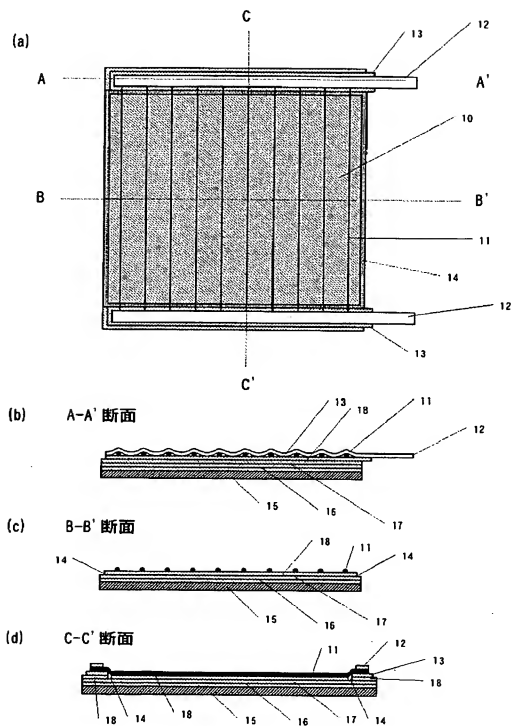
- 11 集電電極
- 12 バスバー電極
- 13 絶縁体
- 14 透明導電層除去部
- 15 導電性基板
- 16 裏面反射層
- 17 半導体光活性層
- 18 透明導電層
- 20 表面部材
- 22 裏面部材
- 23 光起電力素子群
- 24 EVAシート
- 25 太陽電池モジュール積層体



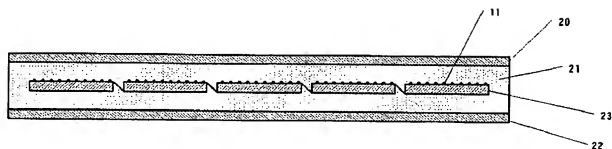
【書類名】

図面

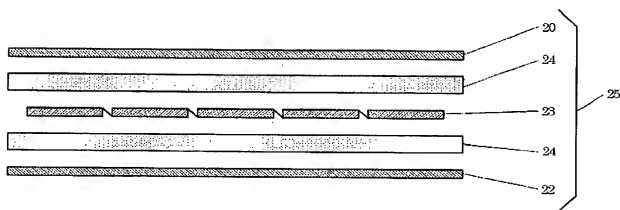
【図1】



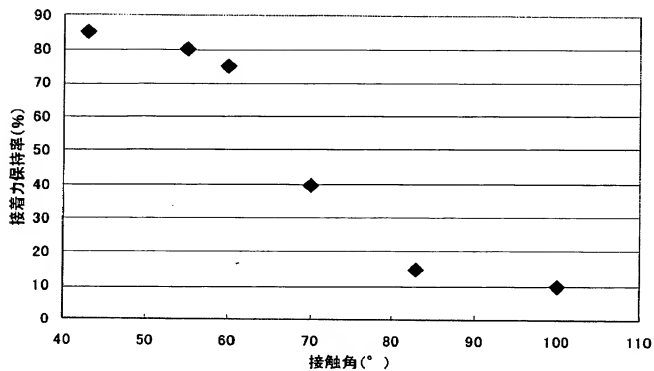
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光起電力素子の透明導電層と封止材との接着性を向上させ、屋外の過酷な環境下で長期間使用しても封止材と透明導電層との剥離を最小限に抑えることが可能な太陽電池モジュールの製造方法を提供する。

【解決手段】 光起電力素子の受光面側の最表面に設けられた金属酸化物層 18 上に封止樹脂層を配する太陽電池モジュールの製造方法であって、金属酸化物層 18 の表面に化学吸着水を存在させ、金属酸化物層 18 にその金属酸化物のバンドギャップよりもエネルギーの大きい電磁波を一定時間照射して金属酸化物層表面の水の接触角を  $60^{\circ}$  以下とした後、その上に封止樹脂層を配する封止工程を有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社